中国科大等在金属卤化物钙钛矿导锂层稳定锂电池方面取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/9190.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

作为一种新型可溶液加工的离子型半导体材料，金属卤化物钙钛矿因其带隙可调、缺陷容忍度较高以及制备简单等优势成为近年来光电研究领域的热点材料。然而，与锂离子导体锂镧钛氧化合物（$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$）具有相似空间结构的金属卤化物钙钛矿材料，其框架内的锂离子传导特性以及相关应用却少有研究。

近日，中国科学技术大学化学与材料学院姚宏斌课题组与副研究员张国桢和PHICHINA南京表面分析实验室博士鞠焕鑫合作，在金属卤化物钙钛矿导锂层的构建，并用于稳定锂金属电池的研究中取得进展。姚宏斌课题组充分利用氯基金属卤化物钙钛矿宽带隙、成膜性好、制备简单等优势，开发出基于金属卤化物钙钛矿的梯度导锂层，实现了金属锂负极与电解液的隔离，大幅度提升了锂金属电池的循环稳定性。该成果以*Metal chloride perovskite thin film based interfacial layer for shielding lithium metal from liquid electrolyte* 为题发表在《自然-通讯》上（DOI: 10.1038/s41467-020-15643-9）。

研究人员发现，利用旋涂法制备的金属氯基钙钛矿（$MASnCl_3$和$MAPbCl_3$）具有容纳和传输锂离子的特性（图1 a）。理论模拟计算表明，锂离子在金属卤化物钙钛矿$MASnCl_3$的晶格中沿着[001]方向的迁移能垒为0.45 eV，这与已知的锂离子导体如Li_4GeS_4(0.53 eV)和 γ -Li_3PS_4(0.49 eV)相当（图1 b）。根据模拟结果，伴随着甲胺离子$[CH_3NH_3]^-$的取向扭转，锂离子在钙钛矿晶格中的穿梭行为沿着$[SnCl6]^{4-}$八面体和甲胺离子$[CH_3NH_3]^-$之间的四面体空穴进行。通过循环伏安曲线（图1 c）和深度XPS分析，研究人员发现，锂离子可以插入金属卤化物钙钛矿的晶格中，并能够在钙钛矿/基底界面可逆地进行合金化/去合金化反应，在底部生成约300 nm厚的Li-Sn合金层，构成独特的钙钛矿-合金层梯度渐变结构。该Li-Sn合金层具有较高的锂离子迁移系数（~$10^{-4}cm^2s^{-1}$），同时，生成的副产物LiCl具有优良的电子绝缘性能，可以保护上层的钙钛矿结构不受到破坏。这种独特的钙钛矿-合金层梯度渐变结构有利于锂离子在电极上的均匀沉积/脱出。

进一步地，研究人员发展了方便的固相转印方法，将旋涂法制备的高质量氯基钙钛矿（$MASnCl_3$和$MAPbCl_3$）薄膜原位地转移到锂箔表面，形成具有梯度结构的导锂层(图2 a)。该金属卤化物钙钛矿导锂层可以改善电解液与锂金属的界面问题，实现致密的锂金属沉积和脱出，避

免了锂枝晶生长和锂金属电极的粉化（图2 b）。最终的锂金属全电池电化学循环测试表明，在金属卤化物钙钛矿导锂层的保护下，即使在贫锂（50 μm）和有限电解液（20 μl mAh^{-1}）以及2.8 mAh
cm^{-2}
面容量的严格条件下循环100圈后容量仍保持在80%以上，而没有保护层的锂金属电池在循环50圈后容量已降低到初始的40%（图2 c）。

该工作是金属卤化物钙钛矿材料在锂金属负极界面导锂层应用的首次尝试，并且给出了金属卤化物钙钛矿材料高锂离子传导性能的有力证据。审稿人评价为：此工作是首次报道使用金属卤化物钙钛矿作为锂金属负极的保护层。金属卤化物丰富的结构和稳定的框架将为新型固态电解质设计和高性能锂金属电池构筑提供更多的可行性思路。

论文的共同第一作者是化学与材料学院博士生殷逸臣、硕士生王茜和少年班学院的本科生杨竞天。姚宏斌、张国桢、鞠焕鑫为该论文的共同通讯作者。该项研究得到国家自然科学基金委、科技部、合肥微尺度物质科学国家研究中心和中国科大微纳加工中心的支持。

文章链接

图1金属卤化物钙钛矿框架的锂离子传导特性机理探究。a，锂离子在金属卤化物钙钛矿晶格中的迁移并均匀沉积在基底
的示意图。b，锂离子在金属卤化物钙钛矿M
A$SnCl_3$晶格中的迁移能垒计算。c，旋涂有金属卤化物钙钛矿薄膜电极的循环伏安曲线。

图2金属卤化物钙钛矿锂金属保护层的制备与特性。a，固相转印过程及成分的梯度变化。b，金属卤化物钙钛矿保护层实现锂金属的致密沉积。c，贫锂和有限电解液的测试条件下的LiLCO全电池的容量保持曲线。

研究团队单位：中国科学技术大学

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发